

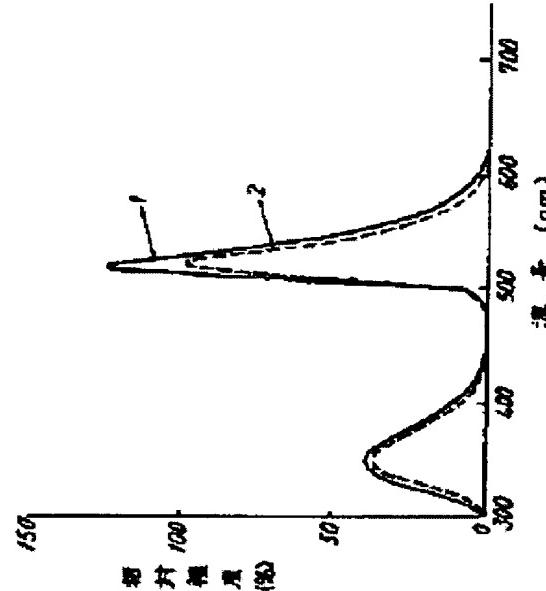
ALUMINATE FLUORESCENT MATERIAL AND FLUORESCENT LAMP PRODUCED BY USING THE SAME

Patent number: JP4239588
Publication date: 1992-08-27
Inventor: IWAMA KATSUAKI; AZUMA TORU
Applicant: MATSUSHITA ELECTRONICS CORP
Classification:
- International: C09K11/80; H01J61/44
- european:
Application number: JP19910005586 19910122
Priority number(s): JP19910005586 19910122

Report a data error here**Abstract of JP4239588**

PURPOSE: To keep high color purity and suppress the lowering of luminance through the life of a fluorescent material.

CONSTITUTION: An aluminate fluorescent material expressed by the general formula $(Ln,Ce)(Mg,M,Mn)Al_{2z}O_{2.5+3z}$ (Ln is one or more elements selected from La, Y and Gd; M is one or more elements selected from Ba, Sr and Ca; $4.5 \leq z \leq 15$) and a fluorescent lamp having a fluorescent film composed of the fluorescent material on the inner surface of a glass tube.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-239588

(43)公開日 平成4年(1992)8月27日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 9 K 11/80
H 0 1 J 61/44

識別記号
CPM
N

序内整理番号
6917-4H
8019-5E

F I

技術表示箇所

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

249

250

251

252

253

254

255

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

269

270

271

272

273

274

275

276

277

278

279

280

281

282

283

284

285

286

287

288

289

290

291

292

293

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式：(Ln, Ce) (Mg, M, Mn) Al_z O_{2.5} (ただし、LnはLa, YおよびGdの中から選ばれる少なくとも一種の元素、MはBa, SrおよびCaの中から選ばれる少なくとも一種の元素であり、zは4. 5≤z≤15なる条件を満たす数である)で表されることを特徴とするアルミニ酸塩蛍光体。

【請求項2】一般式：(Ln, Ce) (Mg, M, Mn) Al_z O_{2.5} (ただし、LnはLa, YおよびGdの中から選ばれる少なくとも一種の元素、MはBa, SrおよびCaの中から選ばれる少なくとも一種の元素であり、zは4. 5≤z≤15なる条件を満たす数である)で表されるアルミニ酸塩蛍光体からなる蛍光体膜を管内面に備えたことを特徴とする蛍光ランプ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は低圧水銀放電の紫外線により緑色に発光するアルミニ酸塩蛍光体およびこれを用いた蛍光ランプに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、屋外でも使用できる大型カラー映像表示装置が開発され、その普及が進んでいる。このような大型ディスプレイの画素等に使用される平面発光形の可変色蛍光ランプが特開昭61-55851号公報および特開平2-129847号公報に示されている。これらの可変色蛍光ランプは大型ディスプレイの画素とするために、G(緑色), R(赤色), B(青色)に発光する蛍光体をそれぞれ単色発光させる一つまたは複数組の絆素で構成されている。これらの蛍光体のうちでG成分蛍光体としては、たとえばテルビウム付活セリウムマグネシウムアルミネート(以下、CATと略す)が使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】図3に示すように、従来の大型ディスプレイ用の平面発光形蛍光ランプに使用されるG成分蛍光体としては、CATで代表されるように3価のテルビウムによる発光を利用しているため、緑色の色純度が満足なものではなく、一般的のカラーテレビに比べてディスプレイ装置としての色再現範囲が狭いという問題があり、その改善が望まれていた。図3において、R成分蛍光体は3価のユーロピウムで付活されたイットリウムオキサイド、B成分蛍光体は2価のユーロピウムで付活されたパリウムマグネシウムアルミネートである。緑色発光の色純度が良い蛍光体としては2価のマンガンによる発光が適しており、蛍光ランプ用としては、2価のマンガン付活ケイ酸亜鉛、2価のユーロピウムおよびマンガンで付活されたパリウムマグネシウムアルミネート、および2価のマンガンで付活されたセリウムマグネシウムアルミネート等が知られている。上記大型ディスプレイ用の蛍光ランプは通常高負荷点灯される

ため、2価のマンガン付活ケイ酸亜鉛と2価のユーロピウムおよびマンガンで付活されたパリウムマグネシウムアルミネートの場合は寿命中の輝度維持率が劣っており、2価のマンガンで付活されたセリウムマグネシウムアルミネートの場合は寿命中の輝度維持率は良好であるが、輝度そのものが低いという欠点があった。

【0004】本発明は大型ディスプレイ用などの高負荷条件で点灯される蛍光ランプに用いられる蛍光体において、良好な色純度と寿命中を通じて輝度低下の少ないアルミニ酸塩蛍光体およびこれを用いた蛍光ランプを提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】このような問題を解決するために、本発明のアルミニ酸塩蛍光体は、一般式：(Ln, Ce) (Mg, M, Mn) Al_z O_{2.5} (ただし、LnはLa, YおよびGdの中から選ばれる少なくとも一種の元素、MはBa, SrおよびCaの中から選ばれる少なくとも一種の元素であり、zは4. 5≤z≤15なる条件を満たす数である)で表されるものである。

【0006】また、本発明の蛍光ランプは、一般式：(Ln, Ce) (Mg, M, Mn) Al_z O_{2.5} (ただし、LnはLa, YおよびGdの中から選ばれる少なくとも一種の元素、MはBa, SrおよびCaの中から選ばれる少なくとも一種の元素であり、zは4. 5≤z≤15なる条件を満たす数である)で表されるアルミニ酸塩蛍光体からなる蛍光体膜を管内面に備えたものである。

【0007】

【作用】本発明のアルミニ酸塩蛍光体は、前記一般式で示されるように3価のセリウムの一部を他の希土類元素Lnで置き換えるとともに、2価のマグネシウムの一部をパリウム、ストロンチウムおよびカルシウムの中から選ばれる少なくとも一種の元素で置き換えてあるため、2価のマンガンによる発光が顕著に向上升し、従来の2価のマグネシウムだけの場合に比べて輝度が向上する。また、蛍光ランプに適用した場合にも前記一般式で示されるように3価のセリウムの位置を他の希土類元素Lnで置き換えることにより安定化を図っているため、寿命中を通じて輝度低下の少ない特性が得られる。

【0008】以下、本発明の実施例について説明する。

【0009】

【実施例】図1は本発明にかかるアルミニ酸塩蛍光体(La_{0.2}Ce_{0.8}) (Mg_{0.8}Ba_{0.2}Mn_{0.2}) Al_{1.1}O_{1.9}の254nm紫外線励起による発光スペクトルを従来のLaおよびBaを含まないCe (Mg_{0.8}Mn_{0.2}) Al_{1.1}O_{1.9}のものと比較して示したものである。図1から明らかなように、本発明にかかる蛍光体では517nm付近の2価のマンガンによる発光が著しく向上することが見いだされた。また、図2は(La_{0.2}Ce_{0.8}) (Mg

3

4

$0.6 \text{Ba}_{0.2} \text{Mn}_{0.20}$) $\text{Al}_{1.5} \text{O}_{5.5}$ で表される本発明にかかる蛍光体の 254nm 紫外線励起による発光の色度点 P を従来の大型ディスプレイ用の平面発光形蛍光ランプに用いられている CAT, YOX および BAM のものとともに x, y 座標上に示したものである。図 2 において G, R および B は一般的のカラーテレビに用いられている NTSC 方式の色度座標である。さらに、本発明にかかる蛍光体の発光の色度点は 3 倍のセリウムの位置を置き換える元素 Ln および 2 倍のマグネシウムの一部を置き換える元素 M の種類によらず、ほぼ同等の色純度を示すことを確認した。すなわち、図 2 から本発明にかかる蛍光体の色純度は良好であり、従来の例えば YOX および BAM と組み合わせることにより一般的のカラーテレビと同等の色再現を実現していることがわかる。

【0010】本発明にかかるアルミニン酸塩蛍光体は、以下の製造方法により得ることができる。

【0011】蛍光体原料にはセリウム源として酸化セリウム、硝酸第 1 セリウムなどのセリウム化合物の中より選ばれる化合物の少なくとも一種、セリウムの一部を置き換える元素が、例えばランタンの場合はランタン源として酸化ランタン、炭酸ランタン、フッ化ランタン等のランタン化合物の中より選ばれる少なくとも一種、イットリウムの場合は酸化イットリウム、フッ化イットリウム等のイットリウム化合物の中から選ばれる少なくとも一種、ガドリニウムの場合は酸化ガドリニウム、硝酸ガドリニウム等のガドリニウム化合物の中から選ばれる少なくとも一種、マグネシウム源としては塩基性炭酸マグネシウム、フッ化マグネシウム等のマグネシウム化合物の中より選ばれる化合物の少なくとも一種、マグネシウムの一部を置き換える元素として、例えばバリウムの場合にはバリウム源として炭酸バリウム、酸化バリウム、フッ化バリウム等のバリウム化合物の中より選ばれる化合物の少なくとも一種、マンガン源として炭酸マンガン等のマンガン化合物の中から選ばれる化合物の少なくとも一種、アルミニウム源として酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等のアルミニウム化合物の中から選ばれる化合物の少なくとも一種を用いる。これらの原料を所定量秤量し、十分に混合する。この混合物をるつぼに入れて空気中、 $1200\sim1600^\circ\text{C}$ で 2~4 時間焼成する。得られた焼成物を粉碎後、るつぼに再び入れ、還元 * 40

Y_2O_3	0. 0 5	モル
$\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0. 4 5	モル
MgO	0. 8 5	モル
BaCO_3	0. 0 5	モル
MnCO_3	0. 1 0	モル
Al_2O_3	7. 5 0	モル
MgF_2	0. 0 1 5	モル

上記原料を用い実施例 1 と同様の処理により蛍光体を得た。得られた蛍光体の組成は $(\text{Y}_{0.1} \text{Ce}_{0.9}) (\text{Mg}_{0.85} \text{Ba}_{0.05} \text{Mn}_{0.10}) \text{Al}_{1.5} \text{O}_{5.5}$ であった。

* 雰囲気において $1400\sim1600^\circ\text{C}$ で 2~4 時間焼成する。焼成物を粉碎、水洗等の処理を行い、本発明の緑色発光アルミニン酸塩蛍光体を得た。

【0012】上記本発明にかかる蛍光体の製造方法において、アルミニン酸塩蛍光体に用いられるフラックス材料としてよく知られているフッ化アルミニウムやフッ化マグネシウム等のフッ化物またはホウ酸や酸化ホウ素等の添加は適量であれば輝度向上に効果的であることが認められた。一方、蛍光ランプによる試作評価は大型ディスプレイ用の平面発光形蛍光ランプによる評価が一般的でないため、蛍光ランプとしては管壁負荷の最も高い FCL 30/28 ランプを用いることとした。

【0013】以下、実施例 1、実施例 2 および実施例 3 について述べる。

実施例 1

La_2O_3	0. 1 0	モル
CeO_2	0. 8 0	モル
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0. 6 0	モル
BaCO_3	0. 2 0	モル
MnCO_3	0. 2 0	モル
Al_2O_3	5. 5 0	モル

上記原料を十分に混合し、空気中において 1300°C で 3 時間焼成する。得られた焼成物を粉碎混合後、還元性雰囲気において 1500°C で 4 時間焼成し粉碎、水洗、混合して蛍光体を得た。得られた蛍光体の組成は $(\text{La}_{0.6} \text{Ce}_{0.8}) (\text{Mg}_{0.6} \text{Ba}_{0.2} \text{Mn}_{0.2}) \text{Al}_{1.5} \text{O}_{5.5}$ であった。この蛍光体をガラス管内面に塗布し、FCL 30/28 ランプを作製した。このランプの輝度は、比較として焼成した従来知られている蛍光体である $\text{Ce}(\text{Mg}_{0.8} \text{Mn}_{0.2}) \text{Al}_{1.5} \text{O}_{5.5}$ を用いて同様に作製したランプの輝度に対して 135% であった。また、図 4 の曲線 3 に示すように定格電圧での 2000 時間点灯後の輝度維持率に關しても本発明実施例の蛍光ランプでは 93.5% であり、比較として作製した蛍光ランプでは同図の曲線 4 に示すように前記輝度維持率は 87.0% であった。すなわち、本発明による蛍光体を用いたランプでは輝度および輝度維持率の両者で明らかに改善された特性が得られた。

【0014】実施例 2

Y_2O_3	0. 0 5	モル
$\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0. 4 5	モル
MgO	0. 8 5	モル
BaCO_3	0. 0 5	モル
MnCO_3	0. 1 0	モル
Al_2O_3	7. 5 0	モル
MgF_2	0. 0 1 5	モル

【0015】この蛍光体をガラス管内面に塗布し、FCL 30/28 蛍光ランプを作製した。このランプの輝度は、比較として焼成した $\text{Ce}(\text{Mg}_{0.8} \text{Mn}_{0.2}) \text{Al}_{1.5}$

50

(4)

特開平4-239588

5

$O_{2.5}$ を用いて同様に作製したランプの輝度に対して105%であった。また、定格電圧での2000時間点灯後の輝度維持率に関しても本発明実施例のランプでは93.5%であり、比較として作製した蛍光ランプでは89.0%であった。すなわち、本発明による蛍光体を用いた。

 Gd_2O_3 CeO_3 $Mg(OH)_2$ $BaCO_3$ $MnCO_3$ Al_2O_3 H_3BO_3

*いた蛍光ランプでは輝度および輝度維持率の両者で明らかに改善された特性が得られ本発明の効果が認められる。

【0016】実施例3

0.20	モル
0.60	モル
0.75	モル
0.10	モル
0.15	モル
6.00	モル
0.003	モル

上記原料を用い実施例1と同様の処理により蛍光体を得た。得られた蛍光体の組成は($Gd_{0.4}Ce_{0.6}$) $(Mg_{0.75}Ba_{0.10}Mn_{0.15})Al_{1.2}O_{2.5}$ であった。この蛍光体をガラス管内面に塗布し、FCL 30/28 蛍光ランプを作製した。このランプの輝度は、比較として焼成した $Ce(Mg_{0.65}Mn_{0.15})Al_{1.2}O_{2.5}$ を用いて同様に作製した蛍光ランプの輝度に対して115%であった。また、定格電圧での2000時間点灯後の輝度維持率に関しても本発明実施例のランプでは92.5%であり、比較として作製した蛍光ランプでは89.0%であった。

【0017】すなわち、本発明にかかる蛍光体を用いた蛍光ランプでは輝度および輝度維持率の両者で明らかに改善された特性が得られ、本発明の効果が認められる。

【0018】また、実施例には示していないが、マグネシウムの一部をストロンチウムおよびカルシウムで置き換えた場合にも同様の効果が認められた。

【0019】なお、本発明の蛍光体は前記大型ディスプレイ用の平面発光形蛍光ランプや高負荷で点灯される一般照明用の蛍光ランプにおいてのみならず、真空紫外域の励起を利用する蛍光ランプ分野においてもその効果が認められるものである。

【0020】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば3価のランタンの一部をランタン、イットリウムおよびガ

ドリニウムの中から選ばれる少なくとも一種の元素で置き換えるとともに、2価のマグネシウムの一部をパリウム、ストロンチウムおよびカルシウムの中から選ばれる少なくとも一種の元素で置き換えてあるため、2価のマンガン発光の顯著な向上が認められ、従来の2価のマグネシウムだけの場合に比べて明らかな輝度向上が得られる。また、本発明にかかる蛍光体を蛍光ランプに適用した場合にも前記一般式で示されるように、3価のセリウムの位置を他の希土類元素Lnで置き換えることにより安定化を図っているため、寿命中を通じて輝度低下の少ない特性が得られる。また、本発明にかかる蛍光体を大型ディスプレイ用の平面発光形蛍光ランプや高負荷で点灯される蛍光ランプに適用することにより、その色純度の良好な緑色発光を利用できるものである。

【図面の簡単な説明】

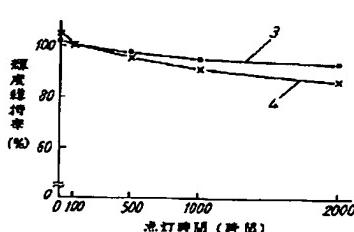
【図1】本発明にかかるアルミニ酸塩蛍光体の発光スペクトルを従来のものと比較して示す図

【図2】本発明の実施例1に示した蛍光ランプの色度をx, y色度図上に示す図

【図3】従来の大型ディスプレイ用に用いられている平面発光形蛍光ランプのB, GおよびRの色度をx, y色度図上に示す図

【図4】本発明の実施例1に示した蛍光ランプの寿命中の輝度維持率を従来のものと比較して示す図

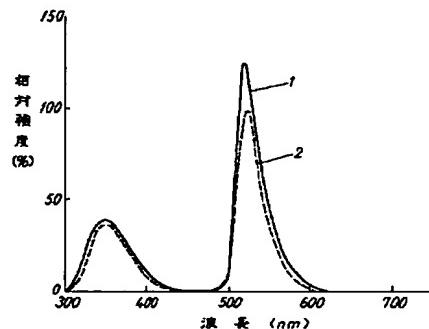
【図4】



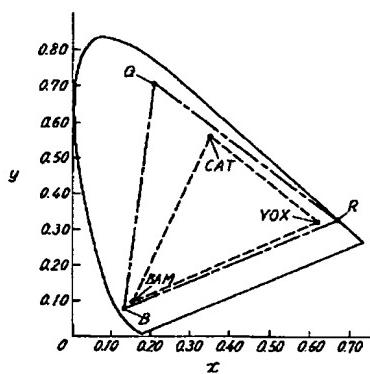
(5)

特開平4-239588

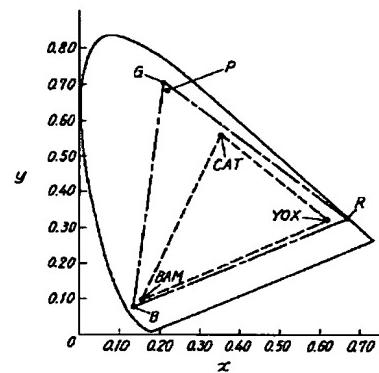
【図1】



【図3】



【図2】



THIS PAGE BLANK (USPTO)